

COLORING PARTICLE AND INK-JET INK

Publication Number: 2001-192582 (JP 2001192582 A) , July 17, 2001

Inventors:

- ARIMA HIROAKI
- MATSUI HIDEO

Applicants

- KANSAI RESEARCH INSTITUTE

Application Number: 2000-331122 (JP 2000331122) , October 30, 2000

Priority:

- 11-312740 [JP 99312740], JP (Japan), November 02, 1999

International Class:

- C09B-067/08
- B41J-002/01
- B41M-005/00
- C09C-001/40
- C09C-003/08
- C09D-011/00

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain coloring particles, with a narrow nanometer size distribution, high stability and reproducibility, and to obtain, using such particles, a coloring liquid, easy to disperse into a wide range of solvents from nonpolar to polar, free of dye elution from particles and excellent in coloring, transparency, and dispersion stability. **SOLUTION:** The liquid is prepared by bringing a dye and an organic compound having ionic groups into reaction with a hydrosol of nanometer-size particles containing a metal oxide and a metal hydroxide, and is stabilized when the particle surface is coated with an organic compound.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

JAPIO

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 6965014

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192582

(P 2 0 0 1 - 1 9 2 5 8 2 A)

(43) 公開日 平成13年 7 月17日 (2001. 7. 17)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C09B 67/08		C09B 67/08	C
B41J 2/01		B41M 5/00	E
B41M 5/00		C09C 1/40	
C09C 1/40		3/08	
3/08		C09D 11/00	
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全10頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-331122 (P 2000-331122)
(22) 出願日 平成12年10月30日 (2000. 10. 30)
(31) 優先権主張番号 特願平11-312740
(32) 優先日 平成11年11月2日 (1999. 11. 2)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591167430
株式会社関西新技術研究所
大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2
(72) 発明者 在間 弘朗
京都府京都市左京区北白川追分町1-4-104
(72) 発明者 松井 英雄
大阪府高槻市宮が谷町30-3
(74) 代理人 100104673
弁理士 南條 博道

(54) 【発明の名称】 着色微粒子およびインクジェット用インク

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ナノメートルサイズの粒度分布の狭い着色微粒子を安定的に、かつ再現性よく得る。さらに、このような着色微粒子を用いて、容易に無極性溶媒から極性溶媒の広い範囲の溶媒に分散し得、粒子からの染料の溶出もなく、着色性、透明性、および分散安定性の良好な着色液を得る。

【解決手段】 ナノメートルサイズの粒子径を有する金属酸化物および金属水酸化物を含有する微粒子のハイドロゾルに染料とイオン性基を有する有機化合物を作用させて、微粒子表面を有機化合物で被覆し、安定化させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 染料と金属酸化物とを含有する微粒子の表面がイオン性基を有する有機化合物で被覆されている、着色微粒子。

【請求項 2】 前記金属酸化物が金属酸化物ハイドロゾルである、請求項 1 に記載の着色微粒子。

【請求項 3】 前記微粒子表面と前記イオン性基とが電氣的に相互作用している、請求項 1 または 2 に記載の着色粒子。

【請求項 4】 前記イオン性基を有する有機化合物がイオン性界面活性剤である、請求項 1 から 3 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 5】 前記電氣的な相互作用がイオン結合である、請求項 1 から 4 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 6】 前記微粒子の表面が、イオン性基を粒子表面側に向けた状態の前記イオン性基を有する有機化合物で被覆されており、さらにその周りが疎水性部分を内側に向けた界面活性剤で被覆されている、請求項 1 から 5 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 7】 前記着色微粒子の粒度分布を表す CV 値が 50 % 以下である、請求項 1 から 6 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 8】 前記着色微粒子の粒度分布を表す CV 値が 40 % 以下である、請求項 1 から 6 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 9】 前記着色微粒子の粒度分布を表す CV 値が 30 % 以下である、請求項 1 から 6 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 10】 前記金属酸化物が酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化セリウム、およびこれらの 2 またはそれ以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 9 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 11】 前記染料が金属酸化物に内包されているか、あるいは前記染料が金属酸化物粒子の表面に吸着されている、請求項 1 から 10 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 12】 前記着色微粒子の平均粒子径が 1 nm ~ 500 nm である、請求項 1 から 11 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 13】 前記着色微粒子の平均粒子径が 3 nm ~ 250 nm である、請求項 1 から 11 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 14】 前記金属酸化物が金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、または金属酢酸塩から製造される、請求項 1 から 13 のいずれかの項に記載の着色微粒子。

【請求項 15】 請求項 1 から 14 のいずれかの項に記載の着色微粒子と液媒体とを含有するインクジェット用

インク。

【請求項 16】 前記液媒体が、水または親水性有機溶媒を主成分とする液媒体である、請求項 15 に記載のインクジェット用インク。

【請求項 17】 前記液媒体が、疎水性有機溶媒を主成分とする液媒体である、請求項 15 に記載のインクジェット用インク。

【請求項 18】 (a) 金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、および金属酢酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物の水溶液を調製する工程；

(b) 該金属化合物の水溶液の pH を調整して、金属酸化物および金属水酸化物を含有する微粒子のハイドロゾルを作成する工程；

(c) 得られたハイドロゾルにイオン性基を有する有機化合物を添加して、イオン性基を有する有機化合物と該微粒子表面とを電氣的に相互作用させ、ついで、該微粒子を有機溶媒層に移行させてオルガノゾルとする工程；および

(d) 該オルガノゾルに染料を加えて微粒子表面に染料を吸着させる工程；を含む、表面がイオン性基を有する有機化合物で被覆されている着色微粒子の製造方法。

【請求項 19】 (a) 金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、および金属酢酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物の水溶液を調製する工程；

(b) 該金属化合物の水溶液の pH を調整し、染料を添加して、染料が吸着した金属酸化物および金属水酸化物を含有するハイドロゾルの微粒子を作成する工程；および

(c) 得られたハイドロゾルにイオン性基を有する有機化合物を添加して、イオン性基を有する有機化合物と該微粒子表面とを電氣的に相互作用させ、ついで、該微粒子を有機溶媒層に移行させてオルガノゾルとする工程；を含む、表面がイオン性基を有する有機化合物で被覆されている着色微粒子の製造方法。

【請求項 20】 (a) 金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、および金属酢酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物と染料との混合水溶液を調製する工程；

(b) 該混合水溶液の pH を調整して、染料が吸着した金属酸化物および金属水酸化物を含有する微粒子のハイドロゾルを作製する工程；および

(c) 得られたハイドロゾルにイオン性基を有する有機化合物を添加して、イオン性基を有する有機化合物と該微粒子表面とを電氣的に相互作用させ、ついで、該微粒子を有機溶媒層に移行させてオルガノゾルとする工程；を含む、表面がイオン性基を有する有機化合物で被覆されている着色微粒子の製造方法。

【請求項 21】 さらに、得られた着色微粒子を界面活

性剤を含む水または親水性有機溶媒で処理する工程を含む、請求項18から20のいずれかの項に記載の着色微粒子の製造方法。

【請求項22】 インクジェット用インクの製造方法であって、請求項18から21のいずれかの項に記載の各工程に、更に(e)得られた着色微粒子を、水もしくは親水性有機溶媒を主成分とする液媒体または疎水性有機溶媒を主成分とする液媒体に移行させる工程を含む、インクジェット用インクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分散性が良好な着色微粒子およびこれを含むインクジェット用インクに関する。

【0002】

【従来の技術】染料インクは、透明度、精細度および発色性などの点で優れているため、高精細を要求されるインクとして染料インクが用いられている。しかし、染料インクは、耐水性および耐光性の問題を有する。これらの問題を解決するために染料に代えて有機顔料やカーボンブラックを用いたインクが製造されている。

【0003】しかしながら、有機顔料やカーボンブラックを用いたインクでは、有機顔料やカーボンブラックを分散剤の助けを借りて機械的に粉碎・分散する方法が採られているが、有機顔料やカーボンブラックを非常に微細にし、かつ安定に媒体に分散しなければ良好な透明度、精細度および発色性が得られないばかりか、二次凝集、保存安定性などの問題を生じ、さらにインクジェット用インクにおいてはノズルの目詰まりの原因となる。

【0004】他方で、機械的に有機顔料やカーボンブラックの粒子径を非常に微細にしようとすると、表面エネルギーが非常に大きくなるため多大なエネルギーが必要となるばかりでなく、二次凝集を防いで分散を安定に保つには様々な工夫が必要となる。

【0005】こうした問題を解決するために、従来の有機顔料やカーボンブラックを分散剤の助けを借りて機械的に粉碎・分散する方法に代わり、染料をマイクロカプセル化した着色微粒子をインクに用いる方法（特開昭62-95366号公報）、着色乳化重合粒子をインクに用いる方法（特開平6-313141号公報）、W/Oエマルジョンを用いてレーキ顔料微粒子を得る方法（特公平7-47696号公報）、多孔質セラミック微粒子に染料を吸着させて着色剤とする方法（特開平9-71732号公報）などが検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、染料をマイクロカプセル化した着色微粒子、着色乳化重合粒子などは粒子径が大きいため、透明度、精細度および発色性に問題があり、さらに含まれる着色材濃度が低い場合着色力が十分でない問題がある。

【0007】また、W/Oエマルジョンを用いて調製されたレーキ顔料微粒子では、エマルジョンを利用するため、数十ナノメートルといった超微細な粒子を再現性よく得ることは難しく、得られる粒子の粒度分布も広くなるという問題がある。得られる粒子の粒度分布が広い場合、彩度の低下を招く。さらに工程が煩雑であるという問題点もある。

【0008】多孔質セラミック微粒子に染料を吸着させて着色剤とする場合、ゾルゲル法などで作製した粒子凝集体を粉碎して用いるため、粒子径が非常に小さくかつ粒度分布の狭い着色剤を得ることは困難である。さらに、多孔質セラミック微粒子を作製後、染料を吸着させるため工程が煩雑である問題点がある。

【0009】また、染料を吸着した多孔質粒子を液媒体中に分散してインクとした場合、染料の吸着は単に物理的吸着であるので、液媒体のpH変化、あるいは界面活性剤の添加などにより、吸着した染料が再び脱離するおそれがある。

【0010】さらに、インクとして用いる場合に、界面活性剤を添加することがあるが、界面活性剤は単に物理的に多孔質粒子に吸着するのみであり、液媒体のpH変化などにより、界面活性剤が脱離するおそれがある。界面活性剤の脱離はインクとしての機能を損なう。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決することを目的として行われたものである。本発明者らは、ナノメートルサイズの粒子径を有する金属酸化物および金属水酸化物を含有する微粒子のハイドロゾルに染料とイオン性基を有する有機化合物を作用させると、微粒子表面が有機化合物で被覆された、ナノメートルサイズの粒度分布の狭い着色微粒子を安定的に、かつ再現性よく得ることができることを見出した。さらに、このような着色微粒子は、容易に無極性溶媒から極性溶媒の広い範囲の溶媒に分散し得、粒子からの染料の溶出もなく、着色性、透明性、および分散安定性の良好な着色液を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】本発明により、保存安定性、透明度、精細度、発色性および着色力の優れた着色微粒子が得られ、インクジェット用インクの色材として優れた性能を発揮する。

【0013】本発明は、染料と金属酸化物とを含有する微粒子の表面がイオン性基を有する有機化合物で被覆されている着色微粒子に関する。

【0014】好ましい実施態様においては、前記金属酸化物が金属酸化物ハイドロゾルである。

【0015】また、好ましい実施態様において、前記微粒子表面と前記イオン性基とが電気的に相互作用している。

【0016】別の好ましい実施態様においては、前記イ

オン性基を有する有機化合物がイオン性界面活性剤である。

【0017】また、好ましい実施態様においては、前記電気的な相互作用がイオン結合である。

【0018】別の好ましい実施態様においては、前記微粒子の表面が、イオン性基を粒子表面側に向けた状態の前記イオン性基を有する有機化合物で被覆されており、さらにその周りが疎水性部分を内側に向けた界面活性剤で被覆されている。

【0019】好ましい実施態様においては、前記着色微粒子の粒度分布を表すCV値が50%以下である。

【0020】より好ましい実施態様においては、前記着色微粒子の粒度分布を表すCV値が40%以下である。

【0021】さらに好ましい実施態様においては、前記着色微粒子の粒度分布を表すCV値が30%以下である。

【0022】別の実施態様においては、前記金属酸化物が酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化セリウム、およびこれらの2またはそれ以上の混合物からなる群から選択される。

【0023】また、別の実施態様においては、前記染料が金属酸化物に内包されているか、あるいは前記染料が金属酸化物粒子の表面に吸着されている。

【0024】さらに別の実施態様においては、前記着色微粒子の平均粒子径が1nm~500nmである。

【0025】より好ましい実施態様においては、前記着色微粒子の平均粒子径が3nm~250nmである。

【0026】また、別の実施態様においては、前記金属酸化物が金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、または金属酢酸塩から製造される。

【0027】本発明は、また、前記いずれかの着色微粒子と液媒体とを含有するインクジェット用インクに関する。

【0028】好ましい実施態様においては、前記液媒体が、水または親水性有機溶媒を主成分とする液媒体である。

【0029】別の実施態様においては、前記液媒体が、疎水性有機溶媒を主成分とする液媒体である。

【0030】さらに、本発明は、(a) 金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、および金属酢酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物の水溶液を調製する工程；

(b) 該金属化合物の水溶液のpHを調整して、金属酸化物および金属水酸化物を含有する微粒子のハイドロゾルを作成する工程；

(c) 得られたハイドロゾルにイオン性基を有する有機化合物を添加して、イオン性基を有する有機化合物と該微粒子表面とを電気的に相互作用させ、ついで、該微

粒子を有機溶媒層に移行させてオルガノゾルとする工程；および

(d) 該オルガノゾルに染料を加えて微粒子表面に染料を吸着させる工程；を含む、表面がイオン性基を有する有機化合物で被覆されている着色微粒子の製造方法に関する。

【0031】また、本発明は、(a) 金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、および金属酢酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物の水溶液を調製する工程；

(b) 該金属化合物の水溶液のpHを調整し、染料を添加して、染料が吸着した金属酸化物および金属水酸化物を含有するハイドロゾルの微粒子を作成する工程；および

(c) 得られたハイドロゾルにイオン性基を有する有機化合物を添加して、イオン性基を有する有機化合物と該微粒子表面とを電気的に相互作用させ、ついで、該微粒子を有機溶媒層に移行させてオルガノゾルとする工程；を含む、表面がイオン性基を有する有機化合物で被覆されている着色微粒子の製造方法に関する。

【0032】そして、本発明は、(a) 金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、および金属酢酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物と染料との混合水溶液を調製する工程；

(b) 該混合水溶液のpHを調整して、染料が吸着した金属酸化物および金属水酸化物を含有する微粒子のハイドロゾルを作製する工程；および

(c) 得られたハイドロゾルにイオン性基を有する有機化合物を添加して、イオン性基を有する有機化合物と該微粒子表面とを電気的に相互作用させ、ついで、該微粒子を有機溶媒層に移行させてオルガノゾルとする工程；を含む、表面がイオン性基を有する有機化合物で被覆されている着色微粒子の製造方法に関する。

【0033】好ましい実施態様においては、前記いずれかの方法は、さらに、得られた着色微粒子を界面活性剤を含む水または親水性有機溶媒で処理する工程を含む。

【0034】本発明は、インクジェット用インクの製造方法であって、前記いずれかに記載の着色粒子の工程に、更に

(e) 得られた着色微粒子を、水もしくは親水性有機溶媒を主成分とする液媒体または疎水性有機溶媒を主成分とする液媒体に移行させる工程；を含む、インクジェット用インクの製造方法に関する。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明の着色微粒子は、染料と金属酸化物とを含有する微粒子の表面がイオン性基を有する有機化合物で被覆されている。

【0036】本発明の着色微粒子は、平均粒子径が1nm~500nmの範囲、好ましくは3nm~250nmの範囲、より好ましくは5nm~100nmの範囲であ

る。平均粒子径が1 nmより小さいと着色性、耐光性に問題が生じる。500 nmより大きいとインクジェットインクに適用した場合、インクジェットヘッドのノズル詰りなどの問題が発生しやすい。

【0037】さらに、本発明の着色微粒子の粒度分布は、式：(平均粒子径の標準偏差/平均粒子径)×100で算出される値(以降CV値とする)が50%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましく、30%以下であることがさらに好ましい。CV値が50%以下であれば、彩度がより改善される。

【0038】なお、着色微粒子のサイズは、レーザードップラー型粒度分布測定器、透過型電子顕微鏡などを用いて測定できる。

【0039】本発明に用いられる染料としては特に制限はなく、水溶性、油溶性のいずれの染料も用いることができる。

【0040】水溶性染料を用いる場合、金属酸化物および金属水酸化物を含有する微粒子が有する電荷によって染料を選択することが好ましい。すなわち、微粒子が正電荷を有する場合、酸性染料が好ましい。微粒子が負電荷を有する場合、塩基性染料が好ましい。

【0041】本発明に用いられる水溶性染料としては、特に制限されないが、例えば、

C. 1. アシッドブラック2、7、24、26、31、52、63、112、118；

C. 1. アシッドブルー9、22、40、59、93、102、104、113、117、120、167、229、234；

C. 1. アシッドレッド1、6、32、35、37、51、52、80、85、87、92、94、115、180、256、317、315；

C. 1. アシッドイエロー11、17、23、25、29、42、61、71；

C. 1. アシッドオレンジ7、19；

C. 1. ベーシックブラック2；

C. 1. ベーシックブルー1、3、5、7、9、24、25、26、28、29；

C. 1. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、37；

C. 1. ベーシックイエロー2、

C. 1. ベーシックバイオレット7、14、27；

C. 1. フードブラック1、2

およびメチルレッドなどを挙げることができる。これらは、単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0042】また、油溶性染料として、

C. 1. ソルベントイエロー19、

C. 1. ソルベントレッド8、24、43、48、73

C. 1. ソルベントブルー2、11、

C. 1. ソルベントブラック3、

C. 1. ソルベントオレンジ3、40、45

C. 1. ソルベントグリーン3、7

C. 1. ソルベントバイオレット3などが用いられる。これらは、単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0043】その他の使用できる染料として、

C. 1. ナチュラルグリーン3、

C. 1. ナチュラルレッド25、

C. 1. ディスパースイエロー3、5、

C. 1. ディスパースレッド4、

10 C. 1. ディスパースブルー3、

C. 1. ディスパースオレンジ13などが挙げられる。

これらは単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0044】本発明において、染料は、金属酸化物100重量部に対して、1~80重量部添加されることが好ましく、3~60重量部添加されることがより好ましく、5~50重量部添加されることがさらに好ましい。1重量部より少ないと十分な着色が得られない。80重量部より多いと微粒子に含まれない染料が遊離する。

【0045】本発明に用いられる金属酸化物としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化セリウムを挙げることができる。金属酸化物は、機械的粉碎法、蒸発凝縮法、気相反応法、沈殿法、溶媒蒸発法など、当業者が適切に選択して用いる方法を用いて、ナノメートルサイズの微粒子とされる。

【0046】金属酸化物として、金属酸化物の水分散体および金属酸化物ハイドロゾルもまた、用いられる。金属酸化物ハイドロゾルは、例えば、金属塩の水溶液を加水分解して調製される。なお、ここでいう水溶液とは、水または水と親水性有機溶媒との混合液を溶媒とする溶液を意味する。

【0047】金属塩としては、金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩が挙げられる。具体的には、例えば、チタニウム、アルミニウム、ジルコニウム、鉄、スズ、亜鉛、またはセリウムの塩化物、硝酸塩、硫酸塩、または酢酸塩などを挙げることができる。

【0048】なお、後に説明するようにpHを調整して着色微粒子を作成する場合には、金属酸化物と金属水酸化物とが混在する組成となる。

【0049】本発明の着色微粒子は、染料を金属酸化物に内包させる、あるいは金属酸化物粒子の表面に吸着させるなどの方法を用いて金属酸化物に染料を複合させて微粒子を調製し、ついで、イオン性基を有する有機化合物でこの微粒子の表面を被覆することによって得られる。

【0050】まず、金属酸化物を、当業者が適切に選択して用いることができる方法、例えば、機械的粉碎法、蒸発凝縮法、気相反応法、沈殿法、溶媒蒸発法などの方法によりナノメートルサイズの微粒子とし、水に分散さ

せて分散液とするか、あるいは金属塩水溶液を加水分解して得られる金属酸化物ハイドロゾルとする。この金属酸化物分散液または金属酸化物ハイドロゾルに染料を複合化させ、イオン性基を有する有機化合物で被覆することで本発明の着色微粒子が得られる。イオン性基を有する有機化合物による被覆は、微粒子表面とイオン性基とが電氣的相互作用することで達成される。ここで、電氣的相互作用としては、静電的相互作用および/またはイオン結合であり得る。

【0051】例えば、金属塩化物である塩化アルミニウムを用いて本発明の微粒子を作製する場合について定性的に説明する。塩化アルミニウム水溶液に塩基を加えてpHを調整すると、アルミニウムの酸化物および水酸化物からなるナノメートルオーダーの微粒子が析出してくる。ここで、例えばスルホン酸基を有する有機化合物を系に添加すると、生成粒子表面に残存する塩素イオンとスルホン酸基を有する有機化合物とが交換反応を起こす。交換反応生成物が沈殿するような条件であれば平衡は交換反応を促進する方向にずれるので、結果としてスルホン酸基を有する有機化合物がイオン結合した微粒子が、沈殿として得られることになる。

【0052】このような過程で得られた着色粒子は、粒子表面が有機物で覆われて安定化するため、液体媒体中に容易に再分散し得、液体媒体中でもナノメートルオーダーの粒子径および狭い粒度分布を維持しており、外界の変化によって染料が溶出するなどが起こらない安定した着色液が得られる。

【0053】また、イオン性基を有する有機化合物で被覆された着色微粒子を、さらに界面活性剤で被覆してもよい。この場合、界面活性剤の疎水性部分を内側に向けた状態で界面活性剤により被覆された着色微粒子が得られる。このような処理により、水を主体とする液体媒体中への分散性をより向上し得る。

【0054】界面活性剤でさらに被覆された着色微粒子も、本発明でいう、イオン性基を有する有機化合物で被覆された着色微粒子である。

【0055】なお、本発明で用いられるイオン性基を有する有機化合物は、下式で表すことができる。

【0056】R-X

ここで、Rは、直鎖状、分岐状または環状のC6~C20の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基、C6~C20の芳香族炭化水素基、直鎖状、分岐状または環状のC6~C20の飽和または不飽和炭化水素置換基を有する芳香族炭化水素基、分岐状または環状のC6~C20の飽和または不飽和炭化水素置換基を有するフェノール基、複素環基、糖鎖、ポリオキシエチレン鎖、ポリシロキサン鎖等を挙げることができる。

【0057】Xとしては、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、またはこれらの塩、ホスホニウム塩基、アンモニウム塩基、ピリジニウム塩基、イミダ

ゾリニウム塩基などをあげることができる。

【0058】このような有機化合物としては、特に制限されないが、例えば、ラウリン酸ナトリウムなどのアルキルカルボン酸塩、ラウリル硫酸エステルナトリウムなどのアルキルまたはアルキルフェノール硫酸エステル塩、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルまたはアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリルリン酸エステルナトリウムなどのアルキルリン酸エステル塩、ラウリルジメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩、コハク酸ポリオキシエチレンモノエステルナトリウム塩などを挙げることができる。

【0059】イオン性基を有する有機化合物による被覆は、染料が複合化された金属酸化物および金属水酸化物の分散液100重量部に、例えば5~20%濃度のイオン性基を有する有機化合物を10~30重量部添加することにより行われ、本発明の着色微粒子が得られる。

【0060】ついで、本発明の着色微粒子は回収され、例えば、真空乾燥機などで、40~100℃、例えば70℃で乾燥される。

【0061】イオン性基を粒子表面側に向けた状態のイオン性基を有する有機化合物で被覆されており、さらにその周りが疎水性部分を内側に向けた界面活性剤で被覆されている着色微粒子は、前記イオン性基を有する有機化合物で被覆された着色微粒子を、界面活性剤を添加した水または親水性有機溶媒で処理することにより得られる。このようにして得られた着色微粒子は、水性または親水性のインクに好ましく用いられる。

【0062】添加する界面活性剤としては、特に制限はなく、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤などが用いられる。イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸ナトリウムなどのアルキルカルボン酸塩、ラウリル硫酸エステルナトリウムなどのアルキルまたはアルキルフェノール硫酸エステル塩、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルまたはアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリルリン酸エステルナトリウムなどのアルキルリン酸エステル塩、ラウリルジメチルアンモニウムクロリド、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムなどの第4級アンモニウム塩、ラウリルジメチル酢酸ベタイン、2-ウンデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのアルキルベタイン類、その他、アルキルピリジニウム塩、アルキルアミノ酸塩等が挙げられる。

【0063】非イオン性界面活性剤としては、例えば、グリセリンモノステアレート、ソルビタンステアレート、しょ糖ステアレート、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ドデシルポリオキシエチレンエーテル等が挙げられる。

【0064】界面活性剤による被覆は、前記表面がイオ

ン性基を有する有機化合物で被覆された着色微粒子を、例えば5～20%濃度の界面活性剤を含む水または親水性有機溶媒で処理することにより、行われる。

【0065】以下、表面がイオン性基を有する有機化合物で被覆されている着色微粒子の製造方法を説明する。

まず、第1の方法は、以下の工程を含んでいる：

(a) 金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、および金属酢酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物の水溶液を調製する工程；

(b) 該金属化合物の水溶液のpHを調整して、金属酸化物および金属水酸化物を含有する微粒子のハイドロゾルを作成する工程；

(c) 得られたハイドロゾルにイオン性基を有する有機化合物を添加して、イオン性基を有する有機化合物と該微粒子表面とを電気的に相互作用させ、ついで、該微粒子を有機溶媒層に移行させてオルガノゾルとする工程；および

(d) 該オルガノゾルに染料を加えて微粒子表面に染料を吸着させる工程。

【0066】第2の方法は、以下の工程を含んでいる：

(a) 金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、および金属酢酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物の水溶液を調製する工程；

(b) 該金属化合物の水溶液のpHを調整し、染料を添加して、染料が吸着した金属酸化物および金属水酸化物を含有するハイドロゾルの微粒子を作成する工程；および

(c) 得られたハイドロゾルにイオン性基を有する有機化合物を添加して、イオン性基を有する有機化合物と該微粒子表面とを電気的に相互作用させ、ついで、該微粒子を有機溶媒層に移行させてオルガノゾルとする工程。

【0067】第3の方法は、以下の工程を含んでいる：

(a) 金属塩化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、および金属酢酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物と染料との混合水溶液を調製する工程；

(b) 該混合水溶液のpHを調整して、染料が吸着した金属酸化物および金属水酸化物を含有する微粒子のハイドロゾルを作製する工程；および

(c) 得られたハイドロゾルにイオン性基を有する有機化合物を添加して、イオン性基を有する有機化合物と該微粒子表面とを電気的に相互作用させ、ついで、該微粒子を有機溶媒層に移行させてオルガノゾルとする工程。

【0068】さらに、イオン性基を粒子表面側に向けた状態のイオン性基を有する有機化合物で被覆されており、さらにその周りが疎水性部分を内側に向けた界面活性剤で被覆されている着色微粒子は、前記いずれかの方法で得られた着色微粒子をさらに界面活性剤を含む水または親水性有機溶媒で処理することにより得られる。

【0069】得られた着色微粒子がイオン性基を有する

有機化合物で被覆されていることは、以下のようにして判定できる。例えば、得られた着色微粒子をアルコールなどの両親媒性溶媒に分散後、粒子を遠心分離などで回収し、残液中の有機成分をガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーなどの分析手段を用いて分析する。この有機化合物がイオン結合していれば、溶媒中にイオン性基を有する有機化合物ほとんど確認されないが、イオン性基を有する有機化合物が単なる物理吸着のみで粒子表面に存在する場合、溶媒中に溶出するので明確に確認できる。

【0070】さらに、ゼータ電位を測定する方法、固体NMRで測定する方法もある。

【0071】本発明のインクジェット用インクは、着色微粒子と液媒体とから構成されており、液媒体に着色微粒子を分散させて得られる。

【0072】本発明のインクジェット用インクにおいて、着色微粒子はインクの全重量の約0.5～80重量%含有されることが好ましく、約2～60重量%含有されることがより好ましい。

【0073】本発明のインクジェット用インクで使用する液媒体としては、水と親水性有機溶媒との混合溶媒が好ましい。水としては、種々のイオンを含有する一般の水でなく、脱イオン水を用いることが好ましい。

【0074】水と混合して使用される親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、などのエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジンなどを挙げることができる。

【0075】特に好ましいのは親水性有機溶媒としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。これらのなかでジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテルなどの多価アルコールの低級

アルキルエーテルが好ましい。

【0076】本発明のインクジェット用インク中の上記親水性有機溶媒の含有量は、インク全重量の9～80重量%が好ましく、20～50重量%の範囲がより好ましい。

【0077】水の含有量は、上記親水性有機溶媒の種類、組成あるいは要求されるインク物性に依存して広い範囲で決定されるが、インク全重量の約10～90重量%が好ましく、約10～70重量%がより好ましく、約20～70重量%がさらに好ましい。

【0078】本発明のインクジェット用インクは、上記成分の他に必要に応じて、当業者が必要に応じて用いる分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤などを含んでもよい。

【0079】本発明のインクジェット用インクは、上記のように、前記各方法で得られた着色微粒子をいったん単離してから目的とする溶媒に分散させてもよいが、着色微粒子を単離することなく、直接インクジェット用インクを作成することもできる。例えば、前記第1、第2、または第3の着色微粒子製造工程の最後の工程の後に、インクジェット用インクに用いる液媒体（水または親水性有機溶媒を主成分とする液媒体あるいは疎水性有機溶媒を主成分とする液媒体）に移行させる工程を加えることにより、本発明のインクジェット用インクが製造される。

【0080】また、イオン性基を粒子表面側に向けた状態のイオン性基を有する有機化合物で被覆されており、さらにその周りが疎水性部分を内側に向けた界面活性剤で被覆されている着色微粒子を含有するインクジェット用インクは、前記いずれかの方法で得られた着色微粒子を単離することなく、さらに界面活性剤を含む水または親水性有機溶媒で処理したのち、インクジェット用インクに用いる液媒体（水または親水性有機溶媒を主成分とする液媒体あるいは疎水性有機溶媒を主成分とする液媒体）に移行させることにより得られる。

【0081】本発明のインクジェット用インクが使用される基材としては、一般の紙、コート紙、合成紙、各種プラスチックフィルムなどが挙げられ、特に限定されない。

【0082】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は、実施例に限定されない。

【0083】（実施例1：着色微粒子の作製）5%—TiCl₄水溶液100mlに10%—Na₂CO₃水溶液約12mlを加え、溶液のpHを1.2～1.3に制御することにより酸化チタンハイドロゾルを調製した。この酸化チタンハイドロゾル分散水溶液に、2%—ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（SDS）水溶液約30mlを加え、ハイドロゾル表面に界面活性剤が密に吸着した酸化チタンオルガノゾルを調製した。次いで水

相から分離したTiO₂—SDSオルガノゾルを回収し、真空乾燥機中70℃で乾燥させてTiO₂—SDS粒子を得た。

【0084】上記TiO₂—SDS粒子の10%トルエン分散液10mlに、染料としてメチルレッド（MR）50mgを加え、TiO₂—SDS表面にMRを吸着させた。30分放置後、トルエン分散液にメタノールを加えTiO₂—SDS/MR吸着体を再沈殿させることにより本発明の着色微粒子を得た。

10 【0085】本発明の粒子はトルエン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの無極性の溶媒から極性の高い溶媒の幅広い溶媒に、容易に分散した。トルエン分散液は透明であり、1ヶ月放置後も沈殿、濁りなど生じなかった。トルエン分散液中の粒度分布をレーザードップラー式粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は74.1nm、CV値は12.28%であった。

20 【0086】（実施例2：着色微粒子の作製）5%—TiCl₄水溶液100mlに10%—Na₂CO₃水溶液約12mlを加え、溶液のpHを1.2～1.3に制御することにより、酸化チタンハイドロゾルを調製した。これに、C. I. ベーシックブルー26を50mg加え、酸化物ハイドロゾルに吸着させた後、2%—ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（SDS）水溶液約30mlを加えTiO₂—SDSオルガノゾル/染料吸着体を調製した。水相から分離したTiO₂—SDSオルガノゾル/染料吸着体を回収し、真空乾燥機中70℃で乾燥することにより、本発明の着色微粒子を得た。

30 【0087】本発明の粒子はトルエン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの無極性の溶媒から極性の高い溶媒の幅広い溶媒に、容易に分散した。トルエン分散液は透明であり、1ヶ月放置後も沈殿、濁りなど生じなかった。トルエン分散液中の粒度分布をレーザードップラー式粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は10.2nm、CV値は12.08%であった。また染料の含有量は4重量%であった。

40 【0088】（実施例3：着色微粒子の作製）10%A l C l₃・6H₂O水溶液100mlに10%—Na₂CO₃水溶液約4mlを加え、溶液のpHを3.0～4.0に制御することによりアルミナハイドロゾルを調製した。これに、C. I. ベーシックレッド1を50mg加え、酸化物ハイドロゾルに吸着させた後、2%—ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（SDS）水溶液約30mlを加えAl₂O₃—SDSオルガノゾル/染料吸着体を調製した。水相から分離したAl₂O₃—SDSオルガノゾル/染料吸着体を回収し、真空乾燥機中70℃で乾燥することにより、本発明の着色微粒子を得た。

50 【0089】本発明の粒子はトルエン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの無極

性の溶媒から極性の高い溶媒の幅広い溶媒に、容易に分散した。トルエン分散液は透明であり、1ヶ月放置後も沈殿、濁りなど生じなかった。トルエン分散液中の粒度分布をレーザードップラー式粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は12.5nm、CV値は47.59%であった。また染料の含有量は6重量%であった。

【0090】（実施例4：着色微粒子の作製）2%-Al(OH)₃ / 10% KOH水溶液100mlに1N-HCl水溶液約80mlを加え、溶液のpHを8.0~9.0に制御することによりアルミナハイドロゾルを調製した。これに、C.I.アシッドブルー40を50mg加え、酸化物ハイドロゾルに吸着させた後、2%-塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（HTAC）水溶液約100mlを加えAl₂O₃-HTACオルガノゾル/染料吸着体を調製した。水相から分離したAl₂O₃-HTACオルガノゾル/染料吸着体を回収し、真空乾燥機中70℃で乾燥することにより、本発明の着色微粒子を得た。

【0091】本発明の粒子はトルエン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの無極性の溶媒から極性の高い溶媒の幅広い溶媒に、容易に分散した。トルエン分散液は透明であり、1ヶ月放置後も沈殿、濁りなど生じなかった。トルエン分散液中の粒度分布をレーザードップラー式粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は8.3nm、CV値は46.41%であった。また染料の含有量は7重量%であった。

【0092】この着色粒子のトルエン分散液を本発明のインクとした。このインクをインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製PM-750C）改造機のインクタンクに充填し、吐出試験を行ったところ、このインクは正常に吐出され、インクジェットプリンター用インクとして使用可能であることが判明した。印字濃度は、プリンターのオリジナルインクと比べて遜色のない濃度であった。また、このインクは紙上でのにじみが少なく、耐水性に優れていることも判明した。

【0093】（実施例5：インクジェット記録用水性インクの作製）実施例2で作製した着色微粒子0.75gをテトラエチレングリコールモノブチルエーテル2.0gに分散し、これを脱イオン水15g、グリセリン2.5g、ジエチレングリコール2.2gの混合液に加えて本発明のインクジェット用インクを得た。

【0094】インク中の粒度分布をレーザードップラー式粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は25nmであった。

【0095】このインクをインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製PM-750C）のインクタンクに充填し、吐出試験を行ったところ、本インクは正常に吐出され、インクジェットプリンター用インクとして使用可能であることが判明した。印字濃度は、プリンターのオリジナルインクと遜色のない濃度であった。また、

本インクは紙上でのにじみが少なく、耐水性に優れていることも判明した。

【0096】（実施例6：インクジェット記録用水性インクの作製）5%-TiCl₄水溶液100mlに10%-Na₂CO₃水溶液約12mlを加え、溶液のpHを1.2~1.3に制御することにより、酸化チタンハイドロゾルを調製した。これに、C.I.ベーシックブルー26を50mg加え、酸化物ハイドロゾルに吸着させた後、2% SDS水溶液約30mlを加えTiO₂-SDSオルガノゾル/染料吸着体を調製した。この水溶液からTiO₂-SDSオルガノゾル/染料吸着体を抽出し、さらに水で洗浄した後、濃縮してTiO₂-SDSオルガノゾル/染料吸着体のトルエン溶液を得た。

【0097】これを0.5% SDS水溶液10mlに加えて超音波ホモジナイザーを用いて分散処理した。分散液を室温で1晩攪拌して透明性のよい着色液を得た。これに脱イオン水10g、グリセリン2.5g、ジエチレングリコール2.2gの混合液に加えて本発明のインクジェット用インクを得た。インク中の粒度分布をレーザードップラー式粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は71nmであった。実施例5と同様にしてインクの吐出試験を行った。印字濃度は、プリンターのオリジナルインクと遜色のない濃度であった。また、このインクの紙上でのにじみも少なく、耐水性に優れていた。

【0098】（実施例7~9：着色微粒子およびインクジェット用インクの作成）AlCl₃・6H₂O水溶液に添加するNa₂CO₃水溶液の量を変化させて、溶液のpHを、2.5、3.0、および4.0に制御し、染料およびSDS水溶液の添加のタイミングを各実施例毎に調整した以外は、実施例3と同様にして3種類（pHが低い順に、それぞれ、実施例7、8、9）の着色微粒子を作製した。

【0099】得られた実施例7~9および実施例3の着色微粒子を用いてインクジェット記録用水性インクを作製した。各着色微粒子0.75gを非イオン性界面活性剤であるテトラエチレングリコールモノブチルエーテル2.0gに分散し、これを脱イオン水15g、グリセリン2.5g、ジエチレングリコール2.2gの混合液に加えて本発明のインクジェット用インクを得た。

【0100】インク中の粒度分布をレーザードップラー式粒度分布計で測定したところ、実施例3の着色微粒子の平均粒子径は14.4nm、CV値は49.59%であった。実施例7の着色微粒子の平均粒子径は18.34nm、CV値は56.39%であった。実施例8の着色微粒子の平均粒子径は14.2nm、CV値は34.54%であった。実施例9の着色微粒子の平均粒子径は13.2nm、CV値は21.17%であった。

【0101】得られた各実施例のインクをインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製PM-750C）のインクタンクに充填し、吐出試験を行った。このイン

クは正常に吐出され、インクジェットプリンター用インクとして使用可能であることが判明した。印字濃度は、プリンタのオリジナルインクと遜色のない濃度であった。また、本インクは紙上でのにじみが少なく、耐水性に優れていることも判明した。

【0102】さらに、これらのインクを用いて記録紙およびＯＨＰシートに印刷したサンプルを用いて、目視により彩度の評価を行った。その結果、各インクの印刷サンプルはすべて実用上十分な彩度を有していることが判明した。中でも、実施例 9 の着色微粒子を用いた印刷サ
 ンプルの彩度が最も高かった。2 番目に彩度が高かった
 のは、実施例 8 の着色微粒子を用いた印刷サンプルであ
 った。実施例 3 および実施例 7 の彩度は、記録紙では同

レベルであったが、ＯＨＰシートでは実施例 3 の彩度が高かった。このような彩度の差は、粒度分布（ＣＶ値）に起因していると考えられる。

【0103】さらに、ＯＨＰシートに印刷したサンプルをプロジェクターで投影して評価したところ、特に実施例 9、8 および 3 のサンプルの濃度が高く、鮮明であった。

【0104】

【発明の効果】本発明により、無極性溶媒にも極性溶媒にも容易に分散することが可能で、保存安定性、透明性、着色性および着色力の優れた分散液を調製し得るナノサイズの着色微粒子が得られ、インクジェット用インクの色材として優れた性能を発揮する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C09D 11/00

識別記号

F I

B 41 J 3/04

テ-マコード (参考)

1 0 1 Y